

# EUROPEAN PATENT OFFICE

P10

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08003148  
 PUBLICATION DATE : 09-01-96



I

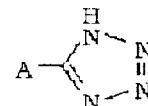
APPLICATION DATE : 16-06-94  
 APPLICATION NUMBER : 06158076



II

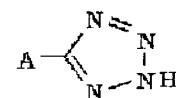
APPLICANT : RICOH CO LTD;

INVENTOR : TAMOTO NOZOMI;



III

INT.CL. : C07D271/10 C07D413/14 C07D413/14  
 C07D413/14 C07D413/14 C07D413/14  
 H05B 33/14 H05B 33/26 // C09K 11/06  
 (C07D413/14 , C07D271:10 ,  
 C07D333:10 ), (C07D413/14 ,  
 C07D213:16 , C07D271:10 ),  
 (C07D413/14 , C07D209:32 ,  
 C07D271:00 ), (C07D413/14 ,  
 C07D215:04 , C07D271:10 ),  
 (C07D413/14 , C07D271:10 ,  
 C07D309:00 )



IV

TITLE : OXADIAZOLE COMPOUND AND ITS  
 PRODUCTION



V

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a new compound having stable film-producing property as a material for organic electroluminescent elements, especially useful as a luminous material, an electron transporting material, etc., and having long-term storage stability.

CONSTITUTION: This compound of formula I [A is a (substituted)aromatic or a (substituted)aromatic heterocycle; R is H, a halogen, an (substituted)alkyl, a (substituted)alkoxy or hydroxyl] is obtained by reacting an acid halide compound of formula II (X is a halogen) with a tetrazole compound of formula III or formula IV. Furthermore, the acid halide compound is synthesized by treating a carboxylic acid compound of formula V with a halogenating agent such as thionyl chloride or phosphorus pentachloride.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-3148

(43)公開日 平成8年(1996)1月9日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 7 D 271/10

識別記号  
413/14  
2 0 9  
2 1 3  
2 1 5  
3 0 7

府内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-158076

(22)出願日 平成6年(1994)6月16日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 永井 一清

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 安達 千波矢

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 田元 望

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

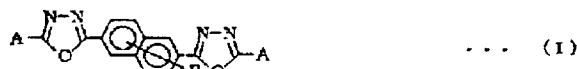
(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54)【発明の名称】 オキサジアゾール化合物およびその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 経時安定性に優れ、高信頼性有機電界発光用材料、特に電子輸送材料として有用であり、しかも良好な薄膜形成が可能な、新規オキサジアゾール化合物、及びその製造方法を提供する。

【構成】 一般式(I)で表されるオキサジアゾール化合物および、酸ハライド化合物とテトラゾール化合物とを反応させることより成る、当該オキサジアゾール化合物を製造する方法。



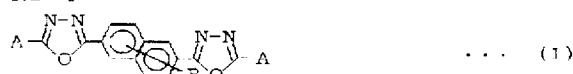
〔式中、Aは芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基を表し；Rは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基を表す〕

I

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I) (化1) で表されるオキサジアゾール化合物。

## 【化1】



(式中、Aは、各々置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、それぞれ同じでも異なっていても良い。又、Rは、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、ヒドロキシル基を表す。)

## 【請求項2】 下記一般式(II) (化2)

## 【化2】



(式中、Rは、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、ヒドロキシル基を表す。) で表される酸ハライド化合物を、下記一般式(III) (化3) あるいは一般式(V) (化4)

## 【化3】

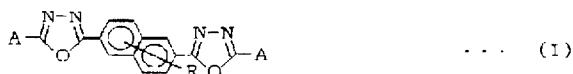


## 【化4】



(式中、Aは、各々置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表す。) で表されるテトラゾール化合物とを反応させて下記一般式(I) (化1)

## 【化1】



(式中、Aは、各々置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、それぞれ同じでも異なっていても良い。又、Rは、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、ヒドロキシル基を表す。) で表されるオキサジアゾール化合物を製造することを特徴とするオキサジアゾール化合物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、蛍光増白剤として、あるいは有機電界発光素子用材料、特に電子輸送材料として有用な、新規オキサジアゾール化合物、及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 有機電界発光素子用の材料として種々の

10

2

オキサジアゾール化合物が知られている。例えば、日本化学会誌、1991、(11)、p. 1540-1548には発光材料及び電子輸送材料としてオキサジアゾール化合物を使用した例が記載されている。また、特開平3-205479号公報、特開平4-212286号公報、特開平4-363891号公報、特開平4-363894号公報にもオキサジアゾール化合物を使用した例が記載されている。しかしながら、未だに薄膜の安定性に問題があり、高輝度、高信頼性の有機電界発光素子は得られていない。

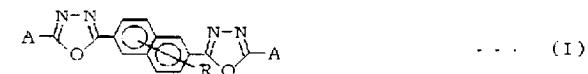
## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、有機電界発光素子用の材料として、安定した製膜性を有し、特に発光材料、電子輸送材料等として有用であり、しかも長期保存によっても変質しにくい新規オキサジアゾール化合物およびその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

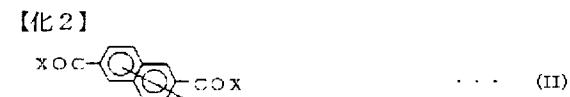
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、ある特定な構造を有するオキサジアゾール化合物が有効であることを見い出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば、下記一般式(I) (化1) で表わされるオキサジアゾール化合物が提供される。

## 【化1】



(式中、Aは、各々置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、それぞれ同じでも異なっていても良い。又、Rは、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、ヒドロキシル基を表す。)

また、下記一般式(II) (化2)



(式中、Rは、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、ヒドロキシル基を表す。) で表される酸ハライド化合物を、下記一般式(III) (化3) あるいは一般式(V) (化4)

## 【化3】



## 【化4】



(式中、Aは、各々置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表す。)

3

で表されるテトラゾール化合物とを反応させて前記一般式(I) (化1) で表されるオキサジアゾール化合物を製造することを特徴とするオキサジアゾール化合物の製造方法が提供される。

【0005】前記一般式(I)において、Aにおける芳香族炭化水素基あるいは芳香族複素環基の具体例としては、スチリル、フェニル、ビフェニル、ターフェニル、ナフチル、アントリル、アセナフテニル、フルオレニル、フェナントリル、インデニル、ピレニル、ピリジル、ピリミジル、フラニル、ピロニル、チオフェニル、キノリル、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、カルバゾリル、ベンゾオキサゾリル、キノキサリル、ベンゾイミダゾリル、ピラゾリル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル、オキサゾリル、オキサジアゾリル基等が挙げられる。

【0006】これらの芳香族炭化水素基あるいは芳香族複素環基は更に一つ以上のハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、トリフルオロメチル基、炭素数1から12、好ましくは1から6のアルキル基、炭素数1から12、好ましくは1から6のアルコキシ基、アリールオキシ基、フェニル基、スチリル基、ナフチル基、チオフェニル基、アラルキル基、ビフェニル基、ビチオフェニル基、フラニル基、ビフラニル基、ピロニル基、ビピロニル基、等の置換基を有していてもよい。

【0007】また、前記一般式(I)において、Rにおける置換もしくは無置換のアルキル基としては、炭素数1～12、好ましくは1～6のアルキル基が挙げられ、その置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、フェニル基、アルコキシ基又はアミノ基等が挙げられる。置換もしくは無置換のアルコキシ基としては、炭素数1～12、好ましくは1～6のアルコキシ基が挙げられ、その置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基等が挙げられる。

【0008】一般式(I)で表される本発明のオキサジアゾール化合物は、前記した如く、下記一般式(II) (化2)

【化2】

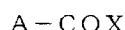


(式中、R及びXは前記に同じ。) で表される酸ハライド化合物を、下記一般式(III) (化3)あるいは一般式(IV) (化4)

【化3】



【化4】

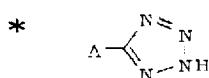


(式中、Aは前記に同じ。Xはハロゲン原子を表す。)

【0013】また、一般式(I) (化1)で表されるオ

4

... (IV)



(式中、Aは、前記に同じ。) で表されるテトラゾール化合物とを反応させることにより得られる。

【0009】一般式(II) (化2)で表される酸ハライド化合物は、下記一般式(V) (化5)

【化5】



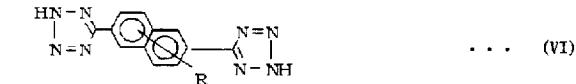
10 (式中、Rは前記に同じ。) で表されるカルボン酸化合物を塩化チオニル、五塩化リン、ホスゲン、塩化アルミニウム等のハロゲン化剤で処理することにより合成される。

【0010】一般式(III) (化3)及び一般式(IV) (化4)のテトラゾール化合物は互変異性の関係にあって互いに変化しやすく、別々に取り出すことが困難なものであり、両者が混在したものであるのが一般的であり、本発明でも混在したものを使用できる。ここで使用される一般式(III) (化3)及び一般式(IV) (化4)で表されるテトラゾール化合物は従来公知の方法で製造される。例えば、*Synthesis* 71 (1973) に記載の方法で合成できる。

【0011】また、一般式(II) (化2)で表される酸ハライドと一般式(III) (化3)及び一般式(IV) (化4)で表されるテトラゾール化合物との反応は、R. D. Huisgenらのオキサジアゾール合成法に準じて行われる。例えば、*Angew. Chem.*, 72, 366 (1960), *Chem. Ber.*, 93, 2106 (1960), *Tetrahedron*, 11, 241 (1960), *Chem. Ber.*, 98, 2966 (1965) に記載の方法を適用することができる。

【0012】反応はテトラゾール基とハロゲン化カルボニル基との反応であり、一般式(II) (化2)で表される化合物と一般式(III) (化3)及び一般式(IV) (化4)で表される化合物の前記官能基が交換された原料からも一般式(I) (化1)で表されるオキサジアゾール化合物を合成することができる。すなわち下記一般式(VI) (化6)で表されるテトラゾール化合物と一般式(VII) (化7)との反応によっても一般式(I) (化1)で表されるオキサジアゾール化合物を合成することができる。

【化6】



(式中、Rは前記に同じ。)

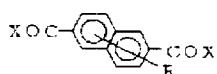
【化7】



キサジアゾール化合物は次の反応によっても合成することができる。すなわち、下記一般式(II) (化2)

5

## 【化2】



... (II)

\*



(式中、Aは前記に同じ。)で表される化合物とを反応させて、下記一般式(IX) (化9)

※



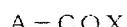
... (VIII)

※【化9】

※

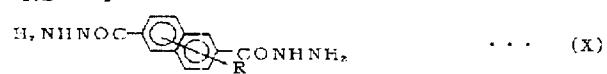
(式中、A、Rは上記に同じ。)で表される化合物を製造し、さらに脱水反応を行うことにより、前記一般式(I) (化1)で表されるオキサジアゾール化合物を製造することができる。

★



(式中、A、Xは前記に同じ。)で表される化合物と、下記一般式(X) (化10)

## 【化10】

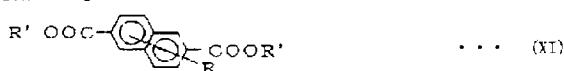


... (X)

(式中、Rは前記に同じ。)で表される化合物とを反応させて、前記一般式(IX) (化9)で表される化合物を製造し、さらに脱水反応を行うことにより、前記一般式(I) (化1)で表されるオキサジアゾール化合物を製造することができる。

【0015】出発原料として使用される一般式(X) (化10)で表される化合物は下記一般式(XI) (化11)

## 【化11】



... (XI)

(式中、Rは前記に同じ、R'はアルキル基を表す。)で表されるエステル誘導体と、ヒドラジンとの反応により容易に製造することができる。

【0016】前記一般式(IX) (化9)で表される化合物の前記2種の合成工程は通常塩基性触媒の存在下で行なわれる。塩基性触媒としては、ピリジン、及びその誘導体、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、キノリン、ピペラジン、モルホリンなどの有機塩基あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどの無機塩基が挙げられるが、特

6

\* (式中、R、Xは前記に同じ。)で表される酸ハライド化合物と、下記一般式(VIII) (化8)の化合物

## 【化8】

... (VIII)

※【化9】

※

★【0014】更にまた、一般式(I) (化1)で表されるオキサジアゾール化合物は、下記一般式(VII) (化7)

## 【化7】

... (VII)

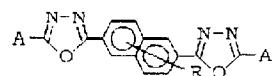
に有機の塩基性触媒が好ましい。該工程の反応溶媒としては前記一般式(IX) (化9)で表される化合物を少しでも溶解するものであればすべてのものが使用できるが、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、クロルベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族系溶媒、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が好ましい。又、前記したピリジン等の有機の塩基性触媒を過剰に用い、溶媒としても良い。

【0017】また、前記一般式(IX) (化9)で表される化合物を脱水反応させ、閉環させる工程は、オキシ塩化リソ、塩化チオニル、ポリリン酸、ホウ酸、トルエンスルホン酸等の脱水剤の存在下に行なう。この時の反応溶媒としては前記工程で示した溶媒が使用できるが、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、キシレン、ニトロベンゼン等の芳香族系溶媒、トリクロロエタン、トリクロルメタン等のハロゲン系溶媒等が特に好ましい。脱水剤の使用量は出発原料化合物1モルに対して1モルから10モル程度が適切であるが、例えば、オキシ塩化リソを大過剰に用い、溶媒としても良い。通常、反応は、50℃から300℃で数分から10時間で完了する。

【0018】本発明に係わる一般式(I) (化1)で表されるオキサジアゾール化合物の具体例を表1に示す。

## 【0019】

【表1- (1)】



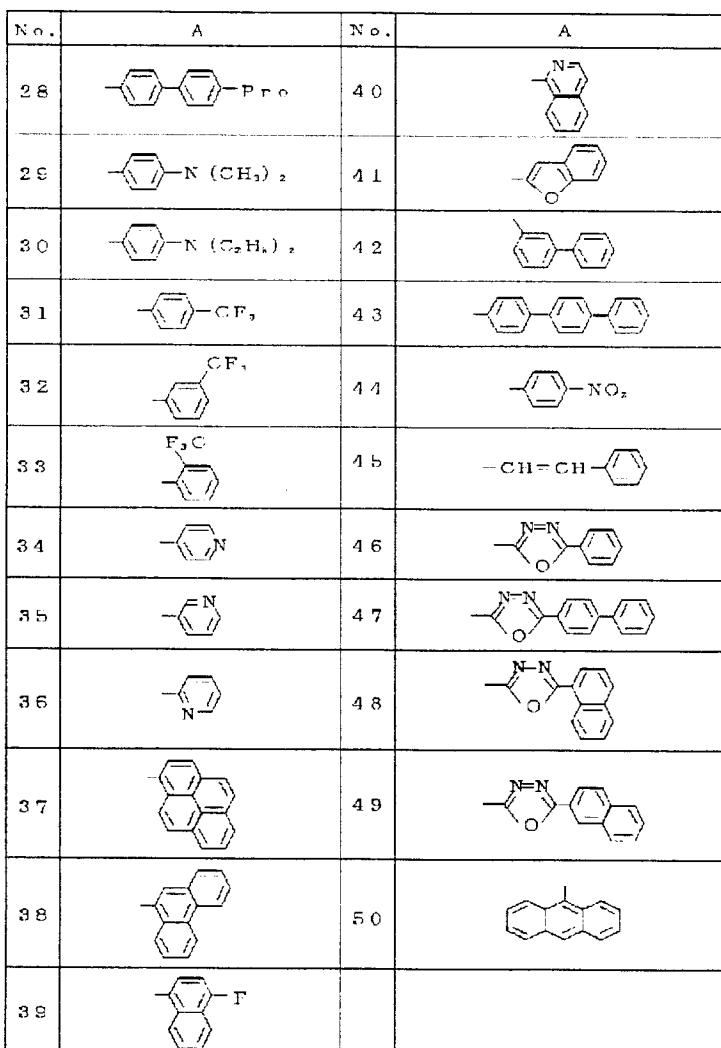
R = 水素原子の場合

No.	A	No.	A	No.	A
1		10		19	
2		11		20	
3		12		21	
4		13		22	
5		14		23	
6		15		24	
7		16		25	
8		17		26	
9		18		27	

【0020】

30 【表1-(2)】

9



1

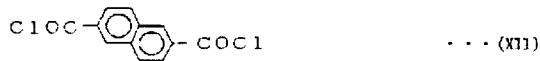
【0021】本発明の一般式(1)で示されるオキサジアゾール化合物は、有機電界発光素子の構成成分として特に優れており、例えば、真空蒸着法、溶液塗布法等により薄膜化し、陽極及び陰極で直接または間接的に挟持することにより素子を得ることができる。

[0022]

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明する。尚、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0023】合成例1 下記構造式(化12)で表される化合物の合成 [一般式(II), R=H, X=C1]

【化 1 2】



2, 6-ナフタレンジカルボン酸 1.0 g と塩化チオニル 6.0 ml を反応容器に入れ加熱還流した。その後未反応の塩化チオニルを減圧蒸留で除き、ジクロロエタン 1.0 ml を加え再結晶し、わずかに黄色味を帯びた針状晶の目的生成物 5 g (収率 42.7%) を得た。この生成物の融点は 187°C ~ 189°C であった。赤外線吸収スペク

ペクトル (KBr 錠剤法) では塩化カルボニル基の  $\text{C=O}$  伸縮振動に帰属される  $1750 \text{ cm}^{-1}$  の吸収が観測された。

【0024】合成例2 下記構造式(化13)で表わされる化合物の合成(一般式(III), A=ビフェニル-4-イル)

[化13]



p-シアノビフェニル 20.0 g とアジ化ソーダ 7.98 g と塩化アンモニウム 6.57 g を反応容器に入れ、溶媒として N, N-ジメチルホルムアミドを 55 mL 加え、100°C ~ 110°C にて 15 時間加热還流した。放冷後、水 500 mL に反応物を注ぎ、濾過し、水 500 mL で水洗を行い、粗生成物 24.0 g (収率 96.8%) を得た。これをジオキサン 650 mL にて再結晶を行い、9.94 g (収率 40.1%) の白色粉末物を得た。この化合物の分解点は 239.5°C ~ 240.3°C であった。赤外線吸収スペクトルは、3200 cm<sup>-1</sup> ~ 2500 cm<sup>-1</sup> にかけてテトラゾールの N-H 伸縮振動

11

に帰属されるプロードなピークが観察され、目的物であることを確認した。

【0025】合成例3 下記構造式(化14)で表わされる化合物の合成 [一般式(III), A=2-ナフチル]

【化14】



2-シアノナフタレン1.0 gとアジ化ソーダ10.61 gと塩化リチウム7.67 gを反応容器に入れ、溶媒として2-メトキシエタノール240 mlを加え、80時間加熱還流した。放冷後水500 mlを加え、ろ過により不溶物を除いた後、3.5%塩酸13.5 mlを加えた。析出物をろ過、水洗して粗生成物1.2.17 gを得た。さらにトルエン340 mlとジオキサン140 mlの混合溶媒で再結晶し、無色針状晶の目的生成物9.14 gを得た(収率71.4%)。この化合物の融点を測定したところ205.5℃～205.8℃で発泡分解した。赤外線吸収スペクトルは、3200 cm⁻¹～2500 cm⁻¹にかけてテトラゾール基のNH伸縮振動に帰属されるプロードなピークが観測された。

元素分析値(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>として計算)

	C (%)	H (%)	N (%)
実測値	79.38	3.71	10.90
計算値	79.06	3.90	10.85

【0028】合成例5 化合物No.26の合成 [一般式(1), A=4-ビフェニルイル, R=H]

合成例1で得られた酸クロリド化合物1.15 gと合成例2で得られたテトラゾール化合物2.13 gを反応容器に入れ、モレキュラーシーブで脱水処理したピリジン50 mlを溶媒として加え、11時間加熱還流した。放冷後メタノール50 mlを加え、析出物をろ過、メタノール洗浄して粗組成物2.41 gを得た。これを、ニトロ

\* 0 cm⁻¹にかけてテトラゾール基のNH伸縮振動に帰属されるプロードなピークが観測された。

【0026】合成例4 化合物No.24の合成 [一般式(1), A=2-ナフチル, R=H]

合成例1で得られた酸クロリド化合物1.28 gと合成例3で得られたテトラゾール化合物2.08 gを反応容器に入れ、モレキュラーシーブで脱水処理したピリジン40 mlを溶媒として加え、15時間加熱還流した。放冷後、メタノール60 mlを加え、析出物をろ過、メタノール洗浄して粗生成物2.5 gを得た。その後、ニトロベンゼン100 mlで再結晶し、淡黄色針状晶の目的生成物2.31 gを得た(収率88.5%)。又、有機EL素子に適用する前に真密度30 Paのアルゴンガス気流下の温度勾配管の中で350℃に加熱して昇華精製をして使用した。この化合物の融点は300℃以上であった。赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図1に示す。

【0027】

【表2】

元素分析値(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>として計算)

※ベンゼン100 mlで再結晶し、無色板状晶の目的生成物2.41 gを得た(収率94.9%)。さらに真密度30 Paのアルゴンガス気流下の温度勾配管の中で360℃に加熱して昇華精製を行った。この化合物の融点は358.7℃(DTAピーク値)であった。赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図2に示す。

【0029】

【表3】

元素分析値(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>として計算)

	C (%)	H (%)	N (%)
実測値	80.31	4.03	9.82
計算値	80.27	4.25	9.85

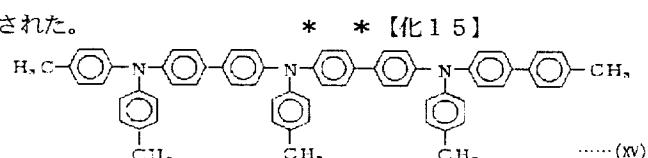
【0030】

【応用例1】ガラス基板上に大きさ2 mm×2 mm、厚さ1700 nmの酸化錫インジウム(ITO)による陽極を形成し、その上に下記式(XV) (化15)で示されるジアミン誘導体からなるホール輸送層40 nm、下記式(XVI) (化16)で示されるジアミン誘導体からなる発光層15 nm、前記化合物No.26からなる電子輸送層20 nm、下記式(XVII) (化17)で示される

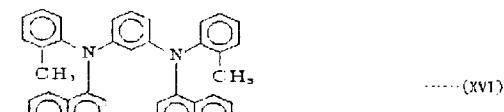
電子輸送層30 nm、10:1原子比のMgAg電極を300 nm、各々真空蒸着により形成し、電界発光素子を作製した。蒸着時の真密度は0.7×10⁻⁶ Torrであり、基板温度は室温である。このようにして作製した素子の陽極及び陰極にリード線を介して直流電源を接続したところ、電流密度175 mA/cm²において印加電圧が17.4 Vであり、輝度17 cd/m²の青緑色の発光が観測された。なお、この素子は3カ月保存後

13

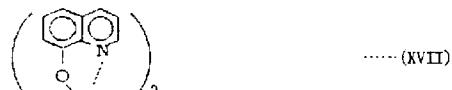
においても明瞭に発光が確認された。



【化16】



【化17】



【0031】応用例2

前記化合物No. 26の代わりに化合物No. 24を使用する以外は応用例1と同様にして電界発光素子を作製した。作製した素子の陽極及び陰極にリード線を介して直流電源を接続したところ、電流密度135mA/cm<sup>2</sup>において印加電圧が17.7Vであり、輝度14cd/m<sup>2</sup>の青緑色の発光が観察された。

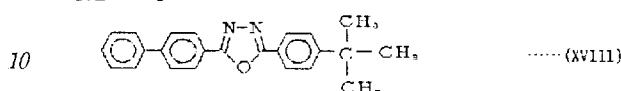
【0032】比較例

前記化合物No. 26の代わりに下記化合物(XVIII) (化18)を用いた以外は応用例1と同様にEL素子を作製した。この素子に直流電圧を印加したところ、明瞭

14

な青色の発光が認められた。しかし、1ヶ月保存後においては、EL発光は認められなかった。

【化18】



【0033】

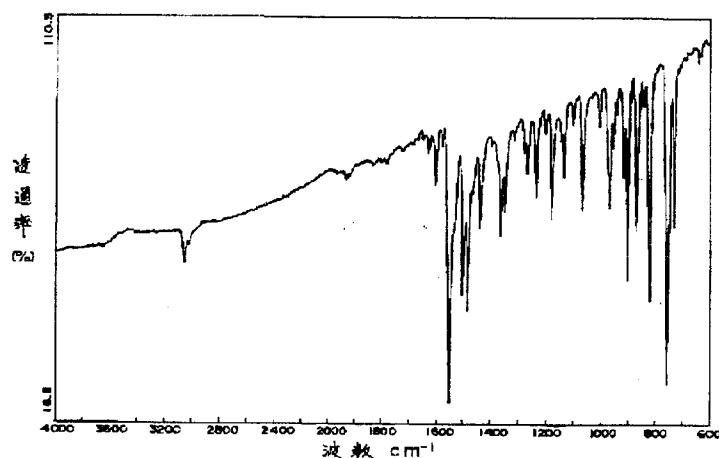
【発明の効果】本発明のオキサジアゾール化合物は新規化合物であって、蒸着等によって容易に均質な透明膜を形成することができ、有機電界発光素子用の電子輸送材料としての優れた機能も備えており、且つ融点が高く、経時での変質が少ないので高信頼性有機電界発光用材料として有用である。また、本発明により、該オキサジアゾール化合物の有利な製造法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

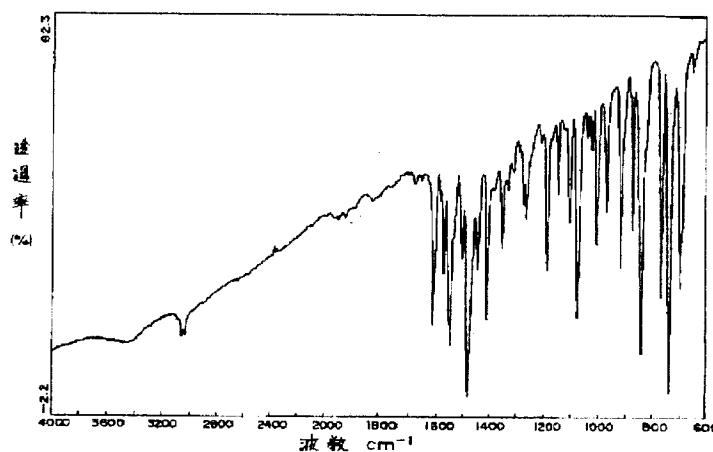
【図1】本発明のオキサジアゾール化合物〔一般式(I)においてA=2-ナフチル, R=H〕の赤外線吸収スペクトル図(KBr錠剤法)である。

【図2】本発明のオキサジアゾール化合物〔一般式(I)においてA=4-ナフチル, R=H〕の赤外線吸収スペクトル図(KBr錠剤法)である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 413/14	3 3 3			
H 0 5 B 33/14				
33/26				
// C 0 9 K 11/06		Z 9280-4H		
(C 0 7 D 413/14				
271:10				
333:10)				
(C 0 7 D 413/14				
213:16				
271:10)				
(C 0 7 D 413/14				
209:32				
271:00)				
(C 0 7 D 413/14				
215:04				
271:10)				
(C 0 7 D 413/14				
271:10				
309:00)				